

Verfahren zur Imprägnierung von elektrisch leitenden Substraten

Patent number: DE19542564
Publication date: 1997-05-22
Inventor: HEGEMANN GUENTER DR (DE)
Applicant: BECK & CO AG DR (DE)
Classification:
- international: B05D7/26; B05D3/06; C09D5/25; C09D201/00;
H02K15/12; C09D167/06; C09D179/08; C09D135/00;
C09D131/08; C09D131/02; C09D129/10; C09D175/14;
C09D109/00
- european: H01B3/30C4, H01B3/44
Application number: DE19951042564 19951115
Priority number(s): DE19951042564 19951115

Also published as:

WO9718567 (A1)
EP0880785 (A1)

Abstract of DE19542564

The process for impregnating substrates, in particular windings in electrical machines, with radical-hardened resin systems A) has the following features: the resin system A) is made up of A1) a resin which can be radical-hardened to form duroplasts, A2) at least one suitable hardening agent and optionally an accelerator, A3) optionally other comonomers and/or polymers with ethylenically unsaturated radical-polymerisable double bonds, the vapour pressure of A3) being low at the impregnation and hardening temperature, and A4) optionally other standard additives; the resin system A) is highly viscous, plastic and partially crystalline or crystalline at room temperature; and the resin system A) has low viscosity at impregnation temperature.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 42 564 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 42 564.2
㉑ Anmeldetag: 15. 11. 95
㉒ Offenlegungstag: 22. 5. 97

㉓ Int. Cl.⁸:
B 05 D 7/26
B 05 D 3/06
C 09 D 5/25
C 09 D 201/00
H 02 K 15/12
// C09D 167/06,
179/08,135/00,
131/08,131/02,
129/10,175/14,109/00

DE 195 42 564 A 1

㉔ Anmelder:
Dr. Beck & Co AG, 20539 Hamburg, DE

㉕ Vertreter:
Münch, V., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 59387
Ascheberg

㉖ Erfinder:
Hegemann, Günter, Dr., 22301 Hamburg, DE

㉗ Verfahren zur Imprägnierung von elektrisch leitenden Substraten

㉘ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Imprägnierung von Substraten, insbesondere von Wicklungen elektrischer Maschinen, mit radikalisch härtbaren Harzsystemen A) mit den Merkmalen, das das Harzsystem A) aufgebaut ist aus:
A1) einem radikalisch zu Duroplasten härtbaren Harz,
A2) mindestens einem geeigneten Härter sowie gegebenenfalls Beschleuniger,
A3) gegebenenfalls weiteren Comonomeren und/oder Polymerisaten mit ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen, wobei der Dampfdruck von A3) bei Imprägnier- und Härtungstemperatur niedrig ist, sowie
A4) gegebenenfalls weiteren üblichen Additiven, und daß das Harzsystem A) bei Raumtemperatur hochviskos, plastisch, teilkristallin oder kristallin ist und daß das Harzsystem A) bei der Imprägniertemperatur niederviskos ist.

DE 195 42 564 A 1

Gebiet der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Imprägnierung von Substraten, insbesondere von Wicklungen elektrischer Maschinen umfaßt das Imprägnieren des Substrats mit einem bei Raumtemperatur hochviskosen, plastischen, teilkristallin oder kristallinen Harzsystem A), das bei Applikationstemperatur niedrigviskos und flüssig ist und das radikalisch zu Duroplasten aushärtbar ist.

Stand der Technik

Gemäß den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren werden die Wicklungen elektrischer Maschinen üblicherweise durch Tränken imprägniert. Die Aufgabe dieser Imprägnierung ist, eine mechanische Verstärkung der Wicklung herbeizuführen, damit die Wicklung mechanische und elektromechanische Kräfte aufnehmen kann, damit die Wicklung vor äußeren schädlichen Einflüssen, wie beispielsweise die Ablagerung von Staubpartikeln, Kollektorabrieb, Feuchtigkeit, Salzen und Lösemitteln, geschützt ist, damit mechanische Beschädigungen durch, beispielsweise vom Lüfter angesaugte, Partikel verhindert werden und damit die beim Betrieb der elektrischen Maschinen entstehende Erwärmung durch ohmsche und dielektrische Verluste aus der Wicklung an die umgebenden Kühleinrichtungen abgeführt werden kann, was zu einer Erhöhung der Lebensdauer des elektrischen Geräts beiträgt.

Diese Imprägnierung erfolgt üblicherweise mittels zu Duroplasten härtender Lacke oder Harze. Da einerseits die Anforderungen an die thermische Dauerbeständigkeit dieser Duroplasten sehr hoch sind, andererseits auch die oben angeführten Eigenschaften, insbesondere die elektrische Isolierfähigkeit, gegeben sein müssen, gibt es eine Reihe von Lacken und Harzen, die auf die spezifischen Anwendungsbereiche abgestimmt sind.

Bei den lösemittelhaltigen Lacken, deren Lösemittelanteil vor dem Aushärtevorgang entfernt werden muß, ist die Durchimprägnierung der elektrischen Wicklungen bei einmaliger Anwendung in der Regel schlecht. Dadurch wird die schon angesprochene Abführung ohmscher und dielektrischer Verlustwärmen aus dem Inneren der Wicklungen behindert. Darüber hinaus erfordert das Entfernen des Lösemittels oftmals lange Vorwärmzeiten und komplizierte Temperaturführungen bei der Aushärtung des Lacks. Weiterhin sind bei den lösemittelhaltigen Lacken aufwendige Anlagen zur Abluftreinigung notwendig, da ansonsten eine beträchtliche Umweltbelastung durch Lösemitteldämpfe erfolgt.

Deshalb wurden die Lacke in der Elektroindustrie, von Sonderfällen abgesehen, durch lösemittelfreie Harze ersetzt. Hier haben sich insbesondere die ungesättigten Polyesterharze breiten Raum erobert, da sie gegenüber anderen duroplastischen Harzsystemen beträchtliche Vorteile aufweisen. So ist es möglich, die geforderten Eigenschaften durch molekulares Maßschneidern der ungesättigten Polyesterharze, wie beispielsweise die Auswahl spezifischer Monomerbausteine oder die Einstellung spezifischer Molekulargewichte, in einem großen Maß zu erfüllen. Weiterhin kann die Reaktivität der ungesättigten Polyesterharze solchermaßen beeinflusst werden, daß kurze und damit kostengünstige Herstellprozesse für Wicklungen elektrischer Maschinen mög-

lich werden.

Besonders bezüglich der Anforderung nach thermischer Dauerbelastbarkeit weisen die ungesättigten Polyesterharze, insbesondere die ungesättigten Polyesterimidharze, herausragende Eigenschaften auf.

Im allgemeinen sind die ungesättigten Polyesterharze aufgebaut zum einen aus Basisharzen, bestehend beispielsweise aus alpha,beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, weiteren modifizierenden Mono-, Di- und/oder Polycarbonsäuren, Di- und/oder Polyolen und im Falle der Polyesterimide aus imidgruppenhaltigen hydroxylgruppen- und carboxylgruppenhaltigen Bausteinen, und zum anderen aus Comonomeren, die mit den alpha,beta-ungesättigten Dicarbonsäureeinheiten des Basisharzes reagieren und zu Duroplasten führen können.

Als Comonomer bevorzugt ist Styrol, das wegen seiner guten Löseeigenschaften auch zur Einstellung der Verarbeitungsviskosität verwendet wird.

Genannte Comonomere werden bei der Härtung unter geeigneten Bedingungen vollständig copolymerisiert. Man bezeichnet ein solches lösemittelfreies System als Tränkharz. Wie bei den Tränklacken auch kommt es wegen der Dampfdrucke der Comonomeren bei Applikationstemperatur zu Verdampfungsverlusten, die allerdings im allgemeinen geringer als bei lösemittelhaltigen Systemen sind (50%, bezogen auf eingesetzte Menge an Lösemittel, Verdampfungsverlust bei lösemittelhaltigen Tränklacken, 10 bis 30% Verdampfungsverlust bei Tränkhharzen).

Trotzdem ist auch bei einer Anwendung von Tränkhharzen auf Basis ungesättigter Polyester eine aufwendige Reinigung der Abluft notwendig, wobei aber die Reinigungskapazitäten solcher Abluftanlagen geringer ausgelegt werden können, als bei Anwendungen von Tränklacken, da durch geeignete Harzeinstellungen und Verfahrensanpassungen die Monomerenverluste reduziert werden können.

Die Verwendung anderer Harzsysteme, wie beispielsweise Epoxidharze, hat zum Nachteil, daß lange Härtungszeiten erforderlich sind, daß die Möglichkeiten zur Anpassung der Verarbeitungseigenschaften an die Fertigungsprozesse, ohne gravierende Einbußen bei den dielektrischen Eigenschaften zu erleiden, gering sind, sowie daß einige Harzbestandteile, wie beispielsweise bei den Epoxidharzen die thermisch hochbeständigen cycloaliphatische Typen bzw. bei den Härtungsmitteln die Amine, eine hohe Toxizität aufweisen können.

Aufgabe und Lösung

Aus dem bisher diskutierten Stand der Technik resultiert die Aufgabe, ein Tränk- oder Imprägnierverfahren zu entwickeln, das die bekannten Vorteile der Tränkung mit radikalisch härtenden Harzsystemen mit einer emissionsarmen Tränk- und Härtungstechnologie vereinigt. Dazu wird es notwendig, Harze einzusetzen, die entweder keine Comonomere zur Härtung benötigen oder Comonomere enthalten, die bei Verarbeitungs- und Härtungstemperatur sehr niedrige Dampfdrucke aufweisen. Dabei müssen solche Comonomere noch eine genügend hohe Reaktivität aufweisen, um in wirtschaftlich vertretbar kurzen Zeiten auszuhärten. Außerdem dürfen weder die Harze noch die Comonomere bei den Verarbeitungs- und Härtungstemperaturen in nennenswertem Umfang Spaltprodukte freisetzen.

Die üblicherweise verwendeten Comonomeren sind zur Lösung dieser Aufgaben nicht geeignet, da die Comonomeren aus Gründen der Verarbeitbarkeit der Har-

ze im flüssigen Zustand vorliegen müssen. Solche Comonomere, wie beispielsweise Vinyl- oder Allylverbindungen weisen als Flüssigkeiten bei Raumtemperatur und insbesondere bei Verarbeitungs- und Härtungstemperatur beträchtliche Dampfdrücke auf, die zu erheblichen Abdampfverlusten bei den Comonomeren führen.

Somit sind geeignete Comonomere bei Raumtemperatur fest oder hochviskos, wie auch die Harze selbst, die bei Raumtemperatur in hochviskosem, plastischem, teilkristallinem oder kristallinem Zustand vorliegen. In diesem Fall muß eine Tränkung der Objekte bei Temperaturen erfolgen, bei denen die Harze oder die Mischungen aus Harzen und Comonomeren im niedrigviskosen und/oder im geschmolzenen Zustand vorliegen.

Die Verwendung geschmolzener Harzsysteme in der Elektroisoliertechnik ist Stand der Technik. Solche geschmolzenen Harzsysteme werden als lösemittelfreie Drahtlacke, extrudierbare Kabelmassen, Schmelzkleber oder Überzugsmassen verwendet. Dabei ist die Verwendung radikalisch härtender Systeme die Ausnahme, da bei solchen hochreaktiven Systemen die Verarbeitbarkeit, aufgrund der inakzeptabel kurzen Topfzeit (Zeit, in der das Harz im verarbeitungsfähigen Zustand vorliegt), sehr beschränkt ist. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war also, eine Stabilisierung der verwendeten Harzsysteme bei erhöhten Anwendungstemperaturen zu erreichen, ohne zu lange Härtungszeiten und zu hohe Härtungstemperaturen, bei welchen Zersetzungserscheinungen in den Harzen sowie Beschädigungen an den zu imprägnierenden Werkstoffen auftreten können, zu bekommen.

In JP-A-53 05 97 91 werden Polyesterimidharze mit mindestens dreiwertigen Carbonsäuren und Polyesterpolyolen als Monomerbausteine beschrieben, die mit Aminen und weiteren Anteilen an mindestens dreiwertigen Carbonsäuren hergestellt werden. Solche Polyesterimidharze werden in geschmolzener Form als Isolierbeschichtungsmittel für elektrisch leitende Substrate eingesetzt. Die Beschichtungen weisen gute elektrische und mechanische Eigenschaften auf. Beim Beschichtungsprozeß werden keine giftigen Dämpfe freigesetzt.

DE-A 26 48 351 und DE-A 26 48 352 umfassen spritzgießbare Harzzusammensetzungen, die aus 10 bis 50 Gew.-% ungesättigtem Polyesterharz, 0,2 bis 2 Gew.-% organischem Peroxid, sowie aus inertem Füllstoff bestehen. Die ungesättigten Polyester sind aus den Bausteinen Polyol, ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäure und gesättigter Dicarbonsäure aufgebaut. Solche Harzzusammensetzungen werden für elektrische oder elektronische Bauteile verwendet, wie beispielsweise Isolatoren, Gehäuse für Nieder- und Mittelspannungsschalter, Kabelisolierungen und Stecker.

DE-A 16 40 428 beschreibt die Verwendung ringförmiger Körper aus ungesättigten Polyesterharzen, die zur Verbesserung der Blockfestigkeit mit Wachsen überzogen sind. Diese ringförmigen Körper werden zur Imprägnierung von Wicklungen in einer solchen Weise verwendet, daß sie auf einen Wickelkopf der Wicklung gelegt werden. Beim Erwärmen schmilzt das ungesättigte Polyesterharz, dringt in die Wicklung ein und wird dort ausgehärtet.

Den Verfahren des Standes der Technik ist gemein, daß sie im allgemeinen nur einen Teil der oben angeführten Aufgaben, die an Tränkarharze gestellt werden, lösen.

Überraschenderweise wurde ein Verfahren zur Tränkung von Wicklungen elektrischer Maschinen gefunden, bei welchem als Imprägnierharz ein Harzsystem A) ein-

gesetzt wird, enthaltend:

- A1) ein radikalisch zu Duroplasten härbares Harz,
- A2) mindestens einen geeigneten Härter sowie gegebenenfalls Beschleuniger,
- A3) gegebenenfalls weitere Comonomere und/oder weitere Polymerisate mit ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Gruppen, wobei der Dampfdruck von A3) bei Imprägnier- und Härtungstemperatur niedrig ist, sowie
- A4) gegebenenfalls weitere übliche Additive,

wobei das Harzsystem A) bei Raumtemperatur hochviskos, plastisch, teilkristallin oder kristallin ist und wobei das Harzsystem A) beim Imprägniervorgang durch Temperaturerhöhung auf Imprägniertemperatur in den niedrigviskosen flüssigen Zustand überführt wird, so daß eine Imprägnierung nach den bekannten Verfahren der Tauchtränkung, Überflutung, Tauchrollierung, Träufelung oder Vergießen, gegebenenfalls mit Unterstützung der Imprägnierung durch Anlegen eines Vakuums, durchgeführt werden kann.

Vorzugsweise wird die Harzkomponente A1) aus der Gruppe ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyesterimide, Bismaleinimide, oligomere Diallylphthalate, comonomerenfreie Vinylester, comonomerenfreie Vinylurethane und/oder Polybutadienharze für sich allein genommen oder in Kombinationen untereinander ausgewählt.

Besonders bevorzugt ist die Harzkomponente A1) ausgewählt aus der Gruppe ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyesterimide und Bismaleinimide in Kombination mit der Harzkomponente A3) ausgewählt aus der Gruppe oligomere Diallylphthalate, Divinylethylharnstoff, Divinylpropylharnstoff, N-Vinylcarbazol, N-Vinylpyrrolidon, comonomerenfreie Vinylester, comonomerenfreie Vinylurethane, vinyl- und/oder allylgruppenhaltige Polyester oder Mischungen daraus.

Bevorzugt eingesetzte Härter A2) sind radikalbildende Peroxide, insbesondere organische Peroxide, und/oder Verbindungen, die Radikale durch Spaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bilden. Besonders bevorzugt werden die Harzsysteme A) im aktivierten Zustand als Einkomponentenharze angeliefert, in Sonderfällen kann auch die Aktivierung unmittelbar vor der Imprägnierung unter Verwendung geeigneter Mischdosiereinrichtungen erfolgen.

Die zu imprägnierenden Substrate werden vorzugsweise vor der Imprägnierung auf eine Temperatur vorerwärmt, die gleich oder größer der Imprägniertemperatur ist. Die Vorerwärmung der zu imprägnierenden Substrate erfolgt beispielsweise durch Stromwärme, Induktionsheizung, Mikrowellenstrahlung oder Infrarotstrahlung.

Die Imprägnierung der Substrate erfolgt bevorzugt durch Tauchen, Fluten, Tauchrollieren, Träufeln oder Vergießen, wobei die Tränkung in einem solchen Vakuum durchgeführt wird, bei dem die verwendeten Komponenten A1) bis A4) noch einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck besitzen.

Im Fall der Tauch- oder Überflutungstränkung kann das Substrat so lange eingetaucht bleiben, bis eine Gelierung des Harzsystems A) im Substrat erfolgt ist.

Nach der Imprägnierung mit den Harzsystemen erfolgt die Härtung der Harzsysteme bei einer Temperatur, die über der Temperatur der Harzschmelze liegt und die beispielsweise durch Stromwärme, Induktions-

heizung, Mikrowellenstrahlung, Infrarotstrahlung oder eine konventionelle Wärmeofenpassage erzeugt wird, wobei gegebenenfalls die Oberflächentrocknung durch Einwirkung energiereicher Strahlung, wie beispielsweise UV- oder Elektronenstrahlung, unterstützt wird.

Durchführung der Erfindung

Die Komponenten des Harzsystems A)

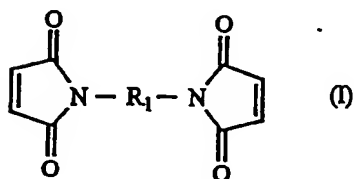
Als Komponente A1) werden bevorzugt eingesetzt: ungesättigte Polyesterharze, die gegebenenfalls imidgruppenhaltige Bausteine aufweisen, Bismaleinimidharze, oligomere Diallylphthalate, comonomerenfreie Vinylester, comonomerenfreie Vinylether, comonomerenfreie Vinylurethane und/oder Polybutadienharze.

Ungesättigte Polyesterharze sind bekannt. Imidgruppenhaltige ungesättigte Polyesterharze sind beispielsweise in DE-A 15 70 273, DE-A 17 20 323 und DE-A 24 60 768 beschrieben.

Bausteine der ungesättigten Polyesterharze sind neben den üblichen Polyesterbausteinen beispielsweise: polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Polyole, wie Glycerinmonoallylether, Trimethylolpropanmonoallylether sowie Pentaerythritmono- und -diallylether, und polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydride, wie Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure bzw. Tetrahydrophthalsäureanhydrid und bevorzugt Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid sowie polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Monocarbonsäuren, wie beispielsweise Acryl- und/oder Methacrylsäure. Wie beispielsweise in DE-A 24 60 768 beschrieben, kann zur Modifizierung der Eigenschaften der ungesättigten Polyesterharze ein Teil der ungesättigten Dicarbonsäure durch gesättigte Dicarbonsäuren, wie z. B. Adipinsäure, perhydrierte Isophthalsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid und/oder dimerisierte Fettsäuren ersetzt werden.

Geeignete mit den ungesättigten Polyestern bzw. imidgruppenhaltigen Polyestern A1) copolymerisierbare Komponenten A3) sind beispielsweise: Diallylphthalat-Präpolymere, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylenharnstoff, N-Vinylcarbazol, N-Vinylpyrrolidon, comonomerenfreie Vinylester, comonomerenfreie Vinylether, comonomerenfreie Vinylurethane sowie Polyester, die Vinyl- oder Allylgruppen enthalten und die sich von A1) unterscheiden, wie beispielsweise Polyester aufgebaut aus gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren mit Pentaerythritmono-, -di- und/oder -trialylether und gegebenenfalls modifizierenden Glykolen als Monomerbausteinen. Die copolymerisierbaren Komponenten A3) weisen bei den Imprägnier- und Härtungstemperaturen so niedrige Dampfdrücke auf, daß keine nennenswerten Immissionen erfolgen können.

Als Bismaleinimidkomponente A1) können beliebige niedermolekulare Bismaleinimide verwendet werden. Vorteilhaft verwendet man Bismaleinimide der Formel I



wobei der Rest R1 einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest bezeichnet und wobei die genannten Reste gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen, wie Ether-, Ester-, Amid-, Carbamat-, Keto-, Sulfon- oder Hydroxylgruppen aufweisen können.

Bevorzugt steht R1 für einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen 4,4'-Diphenylmethan-, 2,4-Toluylen-, 1,3-oder 1,4-Phenylenelement.

Geeignete Bismaleinimide sind beispielsweise Ethylenbismaleinimid, Butylenbismaleinimid, Hexamethylenbismaleinimid, 4,4'-Diphenylmethanbismaleinimid, 2,4-Toluylenbismaleinimid und 1,3-Phenylenebismaleinimid oder deren Gemische.

Geeignete mit den Bismaleiniden A1) copolymerisierbare Komponenten A3) sind beispielsweise: oligomere Diallylphthalate, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylenharnstoff, N-Vinylcarbazol, comonomerenfreie Vinylester, comonomerenfreie Vinylether, comonomerenfreie Vinylurethane sowie Polyester, die Vinyl- oder Allylgruppen enthalten und die sich von A1) unterscheiden, wie beispielsweise aufgebaut aus gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren mit Pentaerythritmono-, -di- und/oder -trialylether und gegebenenfalls modifizierenden Glykolen als Monomerbausteinen. Die copolymerisierbaren Komponenten A3) weisen bei den Imprägnier- und Härtungstemperaturen so niedrige Dampfdrücke auf, daß keine nennenswerten Immissionen erfolgen können.

Weiterhin können als Komponente A1) für sich allein genommen oder im Gemisch mit anderen unter A1) aufgeführten Komponenten eingesetzt werden: oligomere Diallylphthalate, comonomerenfreie Vinylester, comonomerenfreie Vinylether, comonomerenfreie Vinylurethane und/oder Polybutadienharze.

Als Härter A2) können je nach Harzsystem A) bekannte Peroxide mit geeigneten Zerfallstemperaturen oder Verbindungen eingesetzt werden, die thermisch unter Bildung von Kohlenstoffradikalen zerfallen. Gegebenenfalls sind zusätzlich Verbindungen anwesend, die den Zerfall der Radikalbildner beschleunigen. Erfindungswesentlich ist, daß die Härter A2) erst oberhalb der Imprägniertemperaturen einen nennenswerten Radikalstrom erzeugen, der die Aushärtung des Harzsystems A) bewirkt.

Beispiele für Peroxide A2), die erst oberhalb der Imprägniertemperatur einen nennenswerten Zerfall in Radikale erleiden, sind handelsübliche organische Peroxide, wie tert-Butylperbenzoat, tert-Butylperisononanoat oder tert-Butylperoctoat, bzw. Peroxide in Kombination mit Beschleunigern, wie Benzoylperoxid in Kombination mit tertiären Aminen bzw. Perester mit Kobaltsalzen organischer Säuren.

Als Beispiele für Härter A2), die unter Bildung von Kohlenstoffradikalen zerfallen, seien Benzopinakol, substituierte Bernsteinsäurederivate und vorzugsweise Silylether substituierter Ethylenglykole, wie beispielsweise in DE-A 26 32 294 beschrieben, genannt. Solche Silylether gemäß DE-A 26 32 294 zerfallen teilweise erst bei höheren Temperaturen in Radikale und sind unter Umständen in dem zu polymerisierenden Harzsystem A) noch bei Temperaturen über 80 Grad C weitestgehend stabil.

Zur Stabilisierung gegen vorzeitige Härtung können die Harzsysteme A) als Bestandteil der Komponente A4) an sich bekannte Stabilisierungsmittel für radikalisch polymerisierbare Verbindungen enthalten, wie bei-

spielsweise Chinone, Hydrochinone, sterisch gehinderte Phenole und/oder sterisch gehinderte Amine sowie Nitroverbindungen.

Als weitere Bestandteile der gegebenenfalls anwesenden Komponente A4) können die an sich üblichen Verarbeitungshilfsmittel für Beschichtungsharze anwesend sein, wie beispielsweise oberflächen- und grenzflächenaktive Stoffe zur Verbesserung des Verlaufs und des Eindringvermögens, viskositätsbeeinflussende Additive, wie pyrogene Kieselsäure oder Bentonite, sowie mineralische oder organische Füllstoffe.

Die Imprägnierung und Härtung

Die Imprägnierung der Substrate, beispielsweise der Wicklungen elektrischer Maschinen, erfolgt mit den erfindungsgemäßen Harzsystemen A), bestehend aus den Komponenten A1), A2) und gegebenenfalls A3) sowie A4), in der Schmelze von A) bei Temperaturen, die unterhalb der Härtungstemperatur liegen.

Die Verarbeitungszeiten der Harzsysteme A) sind solchermaßen bemessen, daß eine Imprägnierung nach dem Verfahren des Standes der Technik möglich sind. Solche Imprägnierverfahren sind beispielsweise:

- das Tränken des zu imprägnierenden Substrats, das gegebenenfalls vorgeheizt ist, durch Eintauchen in die Schmelze des Harzsystems A), Verweilen des zu imprägnierenden Substrats in der Schmelze, bis die Harzschmelze alle zu imprägnierenden Stellen erreicht hat, gegebenenfalls bis zum Gelieren des in das Substrat eingedrungenen Harzes, Austauschen und Abtropfen des imprägnierten Substrats sowie anschließendes Aushärten des aufgenommenen Harzsystems A),
- das Träufeln der Schmelze des Harzsystems A) auf das zu imprägnierende Substrat, wobei die Schmelze des Harzsystems A) mittels geeigneter Pumpen auf das gegebenenfalls vorgeheizte Substrat aufgeträufelt wird, wobei gegebenenfalls der Härter A2) durch geeignete Mischdosiervorrichtungen vor dem Aufträufeln der Schmelze aus A1) sowie gegebenenfalls A3) und A4) zudosiert wird oder wobei das Harzsystem A) schon vorher durch Zugabe des Härters A2) aktiviert wird,
- das Überfluten mit der Schmelze des Harzsystems A), wobei das gegebenenfalls vorgeheizte Substrat durch ein aufsteigendes Bad aus aktivierter Schmelze des Harzsystems A) solchermaßen überflutet wird, daß eine genügende Imprägnierung des Substrats erfolgt, anschließendes Ablassen der Schmelze des Harzsystems A), gegebenenfalls bis zum Gelieren des in das Substrat eingedrungenen Harzes, Abtropfenlassen des Substrats und anschließendes Aushärten der vom Substrat aufgenommenen Schmelze des Harzsystems A),
- das Tauchrollieren mit der Schmelze des Harzsystems A), wobei das gegebenenfalls vorgeheizte Substrat solchermaßen durch die aktivierte Schmelze des Harzsystems A) gerollt wird, daß, im Falle von Wicklungen elektrischer Maschinen als Substrat, nur die Wicklung und der die Wicklung tragende Teil des Substrats von der Schmelze des Harzsystems A) bedeckt werden, bis eine ausreichende Imprägnierung der Wicklung erfolgt ist und anschließendes Aushärten der vom Substrat (von der Wicklung) aufgenommenen Schmelze, vorzugsweise unter Rotation, sowie

— das Vergießen der Substrate in wiederverwendbarer oder verlорener Form mit einem voraktivierten Harzsystem A) oder, unter Verwendung eines geeigneten Mischdosiersystems, durch Zumischen des Härters A2) zu den Harzkomponenten A1) sowie gegebenenfalls A3) und A4) unmittelbar vor dem Vergießen.

Die oben angeführten Imprägnierverfahren können zur Verbesserung der Imprägnierqualität bevorzugt im Vakuum oder auch im Wechsel zwischen Vakuum und Überdruck durchgeführt werden.

Die Vorwärmung der Substrate kann beispielsweise durch Stromwärme (Erwärmung durch elektrischen Widerstand), Induktionsheizung, Mikrowellen- oder Infrarotheizung sowie durch Passage eines konventionellen Wärmeofens erfolgen.

Die Härtung des nach der Imprägnierung am Substrat anhaftenden Harzsystems A) kann beispielsweise wie bei der Vorwärmung der Substrate durch Stromwärme, Induktionsheizung, Mikrowellen- oder Infrarotheizung sowie durch Passage eines konventionellen Wärmeofens erfolgen, wobei die Härtung an der Substratoberfläche gegebenenfalls durch zusätzliche Bestrahlung, beispielsweise IR-, UV- oder Elektronenstrahlung, unterstützt werden kann.

Die Beurteilung der bei der Härtung auftretenden Immissionen erfolgt folgendermaßen:

In ein Probenschälchen einer TGA(-Thermogravimetrische Analyse)-Apparatur werden möglichst gleiche Mengen aktivierter Harzsysteme A) eingefüllt und mit einem konstanten Luftstrom überstrichen. Danach wird mit einer vorgegebenen Aufheizrate auf die notwendige Härtungstemperatur aufgeheizt und dann diese Temperatur für die Härtung notwendige Zeit konstant gehalten. Während dieser Zeit wird der Massenverlust im Harzsystem A) bestimmt. Bei konventionellen Systemen, enthaltend ungesättigte Polyesterharze und niedermolekulare Comonomere, liegt der Massenverlust bei einer Aufheizzeit von 10 Minuten auf die Härtungstemperatur von 140 Grad C und einer Härtungszeit von 1 Stunde bei 140 Grad C bei etwa 30 Gew.-%.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter veranschaulichen. Alle Prozentangaben beziehen sich, soweit nicht anders angeführt, auf Gewichtsprozent.

Beispiele

Beispiel 1

Ein ungesättigtes Polyesterimid A1) gemäß Beispiel 2 der DE-C 24 60 768 aus Maleinsäureanhydrid, Neopentylglykol, Trishydroxyisocyanurat und dem Reaktionsprodukt aus Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Monoethanolamin wird mit 10 Gew.-%, bezogen auf das Harzsystem A), Diallylphthalat-Oligomer A3) (Typ Ftalidap 27, Hersteller Alusuisse) in der Schmelze gemischt. Als Härter A2) werden 2 Gew.-%, bezogen auf das Harzsystem A), Benzopinakolsilylether (Typ Initiator BK, Hersteller Bayer AG) zugemischt. Das Harzsystem A) hat bei Raumtemperatur eine fast feste Konsistenz und bei 80 Grad C eine Viskosität von 1300 mPa·s. Die Topfzeit des Harzsystems A) beträgt bei 80 Grad C 210 Minuten, die Gelierzeit bei 140 Grad C 27 Minuten.

In das auf 80 Grad C aufgewärmte geschmolzene Harzsystem A) wird der Stator eines Elektromotors, der im Wärmeofen auf 120 Grad C vorgewärmt wurde,

langsam eingetaucht. Der Stator verbleibt so lange im geschmolzenen Harzsystem A), bis keine Blasen mehr aufsteigen. Danach wird der Stator langsam ausgetaucht, etwa 2 Minuten abtropfen gelassen und hiernach das Harzsystem A) durch Erwärmen im Ofen auf 160 Grad C während 30 Minuten gehärtet.

Nach dem Härten ist die Wicklung des Stators ausreichend verfestigt. Nach dem Aufsagen der Wicklung zeigt der Stator eine ausreichende Durchimprägnierung. Der thermogravimetrisch bestimmte Massenverlust beim Aufheizen in der TGA-Apparatur auf 160 Grad C in 10 Minuten und Halten der Temperatur bei 160 Grad C für 30 Minuten beträgt 3,4 Gew.-%, bezogen auf das Harzsystem A).

Beispiel 2

Das ungesättigte Polyesterimid A1) gemäß Beispiel 1 wird mit einem Polyester A3), der aus 2 Mol Pentaerythrittrialylether, 4 Mol Adipinsäure und 3 Mol Pentaerythritdiallylether durch Schmelzekondensation hergestellt wurde, im Verhältnis 2:1 gemischt und mit 2 Gew.-%, bezogen auf das Harzsystem A), gemäß Beispiel 1 gemischt. Die Mischung hat bei Raumtemperatur eine plastische Konsistenz und bei 100 Grad C eine Viskosität von 570 mPa.s. Die Topfzeit des Harzsystems A) mit 1 Gew.-%, bezogen auf das Harzsystem A), tert-Butylperbenzoat als zusätzliche Härterkomponente A2) beträgt bei 100 Grad C 210 Minuten, die Gelierzeit bei 160 Grad C 10 Minuten.

In das auf 100 Grad C aufgewärmte geschmolzene Harzsystem A) wird der Stator eines Elektromotors, der im Wärmeofen auf 120 Grad C vorgewärmt wurde, langsam eingetaucht. Der Stator verbleibt so lange im geschmolzenen Harzsystem A), bis keine Blasen mehr aufsteigen. Danach wird der Stator langsam ausgetaucht, etwa 2 Minuten abtropfen gelassen und hiernach das Harzsystem A) durch Erwärmen im Ofen auf 160 Grad C während 30 Minuten gehärtet.

Nach dem Härten ist die Wicklung des Stators ausreichend verfestigt. Nach dem Aufsagen der Wicklung zeigt der Stator eine ausreichende Durchimprägnierung. Der thermogravimetrisch bestimmte Massenverlust beim Aufheizen in der TGA-Apparatur auf 160 Grad C in 10 Minuten und Halten der Temperatur bei 160 Grad für 30 Minuten beträgt 2,3 Gew.-%, bezogen auf das Harzsystem A).

Beispiel 3

Ein monomerenfreier Vinylester A1) (Typ Palatal A430-01, monomerenfrei, Hersteller BASF AG), der bei Raumtemperatur fest ist und bei 100 Grad C eine Viskosität von 500 mPa.s besitzt, wird im Vorratsbehälter einer konventionellen Träufelanlage aufgeschmolzen. Nach Zumischen von 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Harzsystem A), tert-Butylperbenzoat als Härter A2) mit einem an sich üblichen Mischdosierkopf wird das solchermaßen hergestellte Harzsystem A) auf einen Anker geträufelt, dessen Wicklung durch Stromwärme auf 140 Grad C erwärmt worden war.

Das Harzsystem A) wird bei 140 Grad C während 15 Minuten gehärtet. Nach dem Härten ist die Wicklung ausreichend verfestigt. Nach dem Aufsagen der Wicklung zeigt diese eine ausreichende Durchimprägnierung. Der thermogravimetrisch bestimmte Massenverlust beim Aufheizen in der TGA-Apparatur auf 140 Grad C in 10 Minuten und Halten der Temperatur bei 140 Grad

C für 15 Minuten beträgt 1,4 Gew.-%, bezogen auf das Harzsystem A).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Imprägnierung von Substraten, insbesondere von Wicklungen elektrischer Maschinen, mit radikalisch härtbaren Harzsystemen A), dadurch gekennzeichnet, daß das Harzsystem A) aufgebaut ist aus:

A1) einem radikalisch zu Duroplasten härtbaren Harz,

A2) mindestens einem geeigneten Härter sowie gegebenenfalls Beschleuniger,

A3) gegebenenfalls weiteren Comonomeren und/oder Polymerisaten mit ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen, wobei der Dampfdruck von A3) bei Imprägnier- und Härtungstemperatur niedrig ist, sowie

A4) gegebenenfalls weiteren üblichen Additiven,

daß das Harzsystem A) bei Raumtemperatur hochviskos, plastisch, teilkristallin oder kristallin ist und daß das Harzsystem A) bei der Imprägniertemperatur niederviskos ist.

2. Verfahren zur Imprägnierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Harzkomponente A1) ausgewählt ist aus der Gruppe ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyesterimide, Bismaleimide, oligomere Diallylphthalate, comonomerenfreie Vinylether, comonomerenfreie Vinylester, comonomerenfreie Vinylurethane, Polybutadienharze und/oder Mischungen daraus, wobei die ungesättigten Polyester und ungesättigten Polyesterimide copolymerisierbare Vinyl- und/oder Allylgruppen enthalten können.

3. Verfahren zur Imprägnierung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Harzkomponente A1) ausgewählt ist aus der Gruppe ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyesterimide und Bismaleimide und daß die Harzkomponente A3) ausgewählt ist aus der Gruppe oligomere Diallylphthalate, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylenharnstoff, N-Vinylcarbazol, N-Vinylpyrrolidon, comonomerenfreie Vinylester, comonomerenfreie Vinylether, comonomerenfreie Vinylurethane, vinylund/oder allylgruppenhaltige Polyester oder Mischungen daraus.

4. Verfahren zur Imprägnierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Härterkomponente A2) ein organisches Peroxid und/oder eine Verbindung ist, die durch Spaltung einer oder mehrerer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen Radikale liefert.

5. Verfahren zur Imprägnierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Harzsysteme A) entweder im aktivierten Zustand angeliefert oder unmittelbar vor dem Imprägnierungsschritt durch Zugabe der Härterkomponente A2) aktiviert werden.

6. Verfahren zur Imprägnierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zu tränkenden Substrate vor der Imprägnierung auf eine Temperatur, die gleich oder größer als die Temperatur der Schmelze des Harzsystems ist, vorerwärmt werden.

7. Verfahren zur Imprägnierung nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet, daß die Vorerwärmung der Substrate durch Stromwärme, Induktionsheizung, Mikrowellenstrahlung, Infrarotstrahlung oder durch eine konventionelle Wärmeofenpassage erfolgt.

8. Verfahren zur Imprägnierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung der Substrate durch einfaches Tauchen, durch Fluten, durch Tauchrollieren, durch Träufeln oder durch Vergießen in oder mit der Schmelze des Harzsystems A) erfolgt.

9. Verfahren zur Imprägnierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat im Falle der Tauch- oder Überflutungstränkung so lange im Harzsystem A) verbleibt, bis das im Substrat enthaltene Harz geliert ist.

10. Verfahren zur Imprägnierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an den Imprägnierschritt die Härtung der im Substrat vorhandenen Schmelze des Harzsystems A) durch Stromwärme, Induktionsheizung, Mikrowellenstrahlung, Infrarotstrahlung oder durch eine konventionelle Wärmeofenpassage bei einer Temperatur erfolgt, die höher ist als die Temperatur der Schmelze des Harzsystems A).

11. Verfahren zur Imprägnierung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung der im Substrat vorhandenen Schmelze des Harzsystems A) zur Oberflächentrocknung zusätzlich durch die Einwirkung energiereicher Strahlung unterstützt wird.

12. Verwendung des Verfahrens zur Imprägnierung von Substraten nach einem der Ansprüche 1 bis 11 für elektrisch leitende Substrate.

13. Verwendung des Verfahrens gemäß Anspruch 12 für Wicklungen elektrischer Maschinen.

- Leerseite -